HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	膜を通した酸素の水による吸収速度
Author(s)	酒井, 信
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 43(4), 193-201
Issue Date	1992-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24102
Type	departmental bulletin paper
File Information	43(4)_P193-201.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北大水産彙報
43(4), 193-201. 1992.

膜を通した酸素の水による吸収速度

酒井　信*

Absorption Rate of Oxygen through Membrane by Water

Makoto SAKAI*

Abstract

Absorption rates of oxygen through a few different types of membranes by water were investigated. The membranes used were porous membrane (PTFE), gas-separation membrane (UPILEX-R), and FC43 impregnated PTFE liquid membrane.

The permeation rates through membranes in stirred cell were expressed using the overall mass transfer coefficient based on the liquid phase independently of the initial concentration of oxygen in water or its partial pressure in the gas phase.

Absorption through the porous membrane and the impregnated liquid membrane were repid. And the rates were not so different from absorption through an open surface without membrane considering the difference of actual contact area. Such a large flux in liquid membrane was due to the high solubility of oxygen in the liquid. Most of the permeation resistance in these systems were in the water phase film. On the other hand, absorption through the gas-separation membrane was slow compared with the other membranes, and most of the permeation resistance was in the membrane.

From these results, useful suggestions for a novel oxygen delivery system were obtained.

緒　　論

化学工業の多くの分野でガス成分を吸収，放散させる方法として，液あるいはガスを分散させて接触させる方法，すなわち充填塔による接触，気泡あるいはスプレー塔による接触法が広く用いられてきた。これらの接触法における吸収・放散のメカニズム，速度，装置設計法などの研究も無数に行なわれてきた。

一方，近年動物細胞の大量培養などの要求が強くなるにしたがって，従来の方法に依らない，酸素を効果的に供給する方法が検討されている[1]。これは工場規模で培養する場合撹はんに限界がある事や装置，操作の近代化の要求によっている。それと同時に，その速度論的な研究も装置設計，操作設計には不可欠になりつつある。水産においても飼育，培養，活魚輸送などがさかんになるにつれ，ガス成分の吸収・放散方法が検討されている[2]。効率的な装置，システムの設計のために新しい方法の検討も必要と思われる。

このような観点から，ガスの液体への供給の一方法として，ここでは水への膜を介した酸素の吸収を検討した。膜による分離機構，速度の研究は最近多くなったが，膜を介した気体の液体への吸収速度の検討は少ない。ここでは種類の異なる数種の膜についてその速度と特徴などの比較を行った。

* 北海道大学水産学部化学工学講座
(*Laboratory of Chemical Engineering, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)

実 験 方 法

窒素を吹き込み，溶存酸素量を低下させた水への酸素の吸収速度を，純酸素および空気からの吸収について測定した。これらの実験は膜を介した吸収実験の他に，比較のため直接接触による実験も行った。さらに，酸素の水から空気および純窒素中への膜を介した放散実験も行った。

装置と方法

吸収装置本体を図1に示す。他に試料水作成のために窒素を通気し，酸素濃度を低下させるための容器がある。これら本体および試料水の入った容器は各種操作時に直接外気に接触することの無いように，あるいは本体や通路などの空気を窒素で置換できるように配管・接続され，全体が恒温水槽が納められている。

吸収槽はプラスチック製で，空気または酸素と吸収液が目皿で支持された膜を介して接触できるようになっている。膜面積は 11.3 cm^2，試料水封入部分の容積は 303.8 cm^3，気相の容積は 4.55 cm^3 である。

吸収実験では，あらかじめ蒸留水に窒素を通気し酸素を放散させた低酸素濃度の試料水を用意し，所定の温度に保っておく。ついで窒素により流路および水封入部の空気を置換して，外気との接触を絶って吸収槽に試料水を導入する。実験中，試料水は撹はんし，気体側は酸素または空気を流す。空気流量は 0.8 dm^3/min，撹はん速度は約 700 rpm である。また，放散実験も同様で，酸素を吹き込んで濃度を上げた試料水を空気あるいは純窒素ガスと膜を挟んで接触させ，酸素をガス相に放散させる。吸収速度の測定は，所定の時間気体と接触させた後，吸収を停止し，試料水を取り出し，吸収量と時間の関係を調べることにより行った。酸素濃度の測定はウインクラー

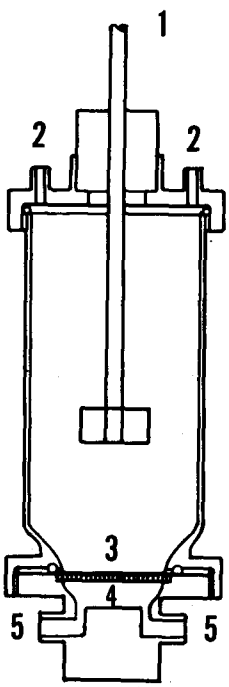

Fig. 1. A stirred cell with membrane for gas absorption:
(1) paddle stirrer; (2) water inlet or outlet; (3) membrane; (4) perforated plate; (5) gas inlet or outlet.

法[3]により，またその滴定は自動ビュレットによった。放散速度も同様で，溶存酸素濃度の測定によった。なお，実験温度はすべて 298.2 K である。

膜の種類

吸収実験には種類のまったく異なる次の 3 種の膜を使用した。

1. PTFE 膜：ポリプロピレン製ネットで支持された四フッ化エチレン樹脂製の多孔膜。膜厚 130 μm (膜の部分　80 μm)，孔径　0.20 μm, ADVANTEC 製。
   この膜は有機溶剤を通し，低圧では水を通さない濾過膜である。
2. UPILEX-R：ポリイミドフィルムで一般に気体分離膜として使用されている。膜厚 7.6 μm，宇部興産製
3. PTFE-FC43 含浸膜
   上記の PTFE 膜に FC-43 (パーフルオロトリブチルアミン，ミドリ十字社製) を含浸させ，いわゆる液体含浸膜として使用した。FC-43 は酸素の溶解度が大きく，医学の分野や動物細胞培養に試みられている[1]。

移動速度式

この実験におけるガスの移動は，ガス本体からガス側境膜，膜，液側境膜を経て液本体に吸収される直列の過程であり，同時に液本体に当初から存在していた他のガス成分が吸収と逆の過程を経て放散される。膜内を移動する時のガス成分の状態は用いた膜の種類により異なり，PTFE 膜では細孔内を気体の状態で，UPILEX-R 膜，含浸膜では膜および溶液に溶解した状態で拡散する。また，膜と接触するそれぞれの相の界面において，ガス成分の濃度は平衡にあると考えられる。種々の膜における移動速度を比較するため，吸収速度を総括物質移動係数を用いて表わすこととする。

気相の酸素の水中への吸収過程のモデルを図 2 に示す。吸収の各過程，すなわちガス境膜，膜および液境膜におけるフラックスはそれぞれ以下のように書ける。

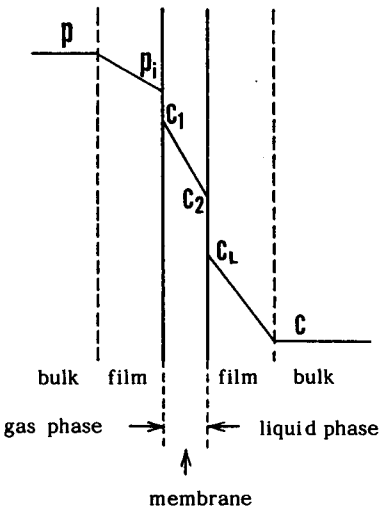

Fig. 2. Schematic representation of absorption processes.

$$N = k_G A\ (p - p_i)$$
$$= k_M A\ (C_1 - C_2)$$
$$= k_L A\ (C_L - C)$$

N, k_G, k_M, k_L, A はそれぞれフラックス，ガス境膜物質移動係数，膜内物質移動係数，液境膜物質移動係数，膜面積である。また，p はガス相本体の成分ガスの分圧，p_i は膜と接する界面のガス分圧，C_1 はガスと接する界面における膜側濃度，C_2 は液と接する界面の膜側濃度，C_L は膜と接する界面の液相濃度，C は液本体濃度である。界面での平衡より，E_1 を気体と膜の間の平衡定数，E_2 を膜と水の間の平衡定数として，

$$p_i = E_1 C_1$$
$$C_2 = E_2 C_L$$

よって，総括移動速度式は (1) 式で表される。

$$N = K_{OL} A\ (C^* - C)$$
$$\frac{1}{K_{OL}} = \frac{1}{E_1 E_2 k_G} + \frac{1}{E_2 k_M} + \frac{1}{k_L} \qquad (1)$$
$$C^* = p/(E_1 E_2)$$

ここで K_{OL} は液側基準総括物質移動係数である。C^* は p と平衡にある水中酸素濃度であり，平衡時にはフラックスは0であるので上式にように表わされる。$E_1 E_2$ はヘンリーの法則の定数を表す。以上，一般的に誘導したが本実験では PTFE 膜の場合は細孔内は気体である。このような場合には式はより簡略化される。

撹はん槽における酸素の吸収速度

体積一定 (V) の撹はん槽における酸素濃度の時間変化は上記の総括物質移動係数を使用して次式で表される。

$$N = V\,\mathrm{d}C/\mathrm{d}t$$
$$= K_{OL} A\ (C^* - C) \qquad (2)$$

気相本体の分圧 p が一定，すなわちそれと平衡な C^* を一定として，$t=0$ で $C=C_0$ の条件で解くと次式が得られる。

$$\ln\left(\frac{C^* - C}{C^* - C_0}\right) = -(K_{OL} A/V)t \qquad (3)$$

この式は片対数方眼紙上で直線で表わされ，その傾き $K_{OL}(A/V)$ はこの装置および操作条件における速度定数になる。

結 果 と 考 察

PTFE 膜を通した吸収速度

PTFE 膜による純酸素および空気からの酸素の吸収実験結果を図3に示す。吸収液の初期酸素濃度は各点毎に異なり，本報告の実験を通じて $0.25 \sim 1.54 \times 10^{-3}$ dm^3/dm^3 であった。また，C^* の値はガス相の酸素分圧と平衡にある溶存酸素濃度で，ヘンリー定数，25°C で 4.38×10^4 atm/モル分率[4] から求めた。

(3) 式が示すように純酸素および空気からの吸収は両者が一致し，直線関係が認められる。この

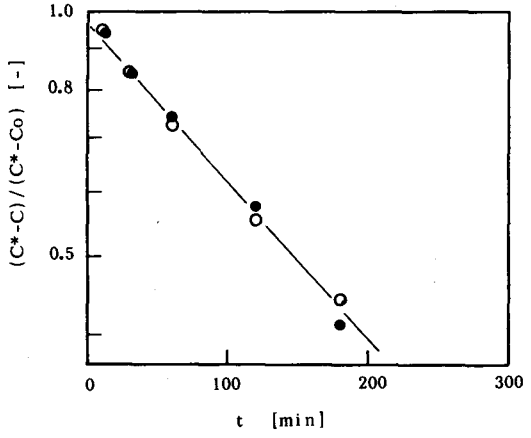

Fig. 3. Absorption of oxygen from air and from pure oxygen by water through PTFE, porous membrane.
○; air,
●; pure oxygen.

ことは様々な初濃度，気相分圧に無関係に (3) 式が成立し，総括的な取り扱いが可能であることを示している。上述のように吸収の抵抗はガス境膜，膜および液境膜に存在する。酸素の水による吸収は典型的な液相抵抗支配で知られる系であるが，本実験においてもガス相の純酸素はわずかに流しただけで，空気と流速が異なるにも関わらず吸収速度が一致することからガス側抵抗の小さいことが確認できる。なお，純酸素を用いても窒素ガスの放散があるためガス側の抵抗が無くなることはない。つぎに，膜内の移動は気体状態での移動であり，濾過膜であることから抵抗は小さいものと考えられる。膜内の物質移動係数を $D/(RT\delta)$ として膜内移動抵抗を見積れば $1/(E_2k_M)$ は 1.96 s/cm となる。ここで，D は拡散係数，R は気体定数，T は絶対温度，δ は膜厚である。δ には支持部も含めた値を使用したので抵抗は大きめに見積られるが，逆に細孔の屈曲度を考慮していないため抵抗が小さく見積られる。これらが互いに打ち消し合うものと考えられる。一方，全抵抗 $1/K_{OL}$ を図の直線の傾き $K_{OL}A/V$ から求めると 547 s/cm となり，膜部分の抵抗は小さく，全抵抗のほとんどが液境膜抵抗と言える。なお，ガス境膜についてもこの考察から同じ事が言える。したがって，フラックスは境膜抵抗が膜面の流速の関数であるので，これを大きくすることおよび酸素分圧を上げることにより改善できる。

以上，空気からの吸収と純酸素からの吸収結果は同様に表せる事が判ったので以後の実験は空気からの吸収とする。

UPILEX-R 膜を通した吸収

図 4 に UPILEX-R 膜による空気からの吸収実験の結果を示す。ガス分離膜ではあるが水への適用も可能であることが判る。PTFE 膜と同様に直線関係があり，(3) 式でよく表わすことができる。吸収速度は PTFE 膜と比較するとかなり遅い。全抵抗を勾配から求めると，7,440 s/cm となる。この系における液境膜の移動抵抗は，先述の PTFE 膜の場合と実験条件が同じであること，およびその抵抗のほとんどが液境膜の抵抗であることから PTFE 膜の全抵抗とほぼ等しいと考えられる。このことから，UPILEX-R 膜における移動抵抗のほとんど，本実験条件下で約 93% が膜透過にあると言える。したがって，フラックスの改善には酸素の分圧を上げる事が必要であり，

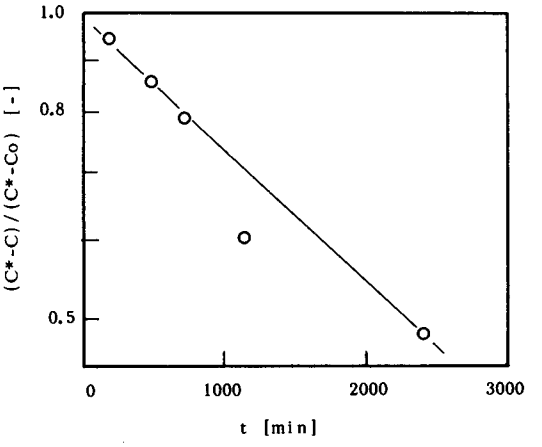

Fig. 4. Absorption of oxygen from air by water through UPILEX-R, gas-separation membrane.

撹はんの効果はあまり大きくない。

FC43 含浸液膜を通した吸収

FC-43 含浸液膜による空気からの吸収実験の結果を図 5 に示す。比較のために PTFE 膜の結果も併せ示した。この膜も水に対して使用可能であることが判る。吸収速度は初期で非含浸膜 (PTFE 膜) より速く，曲線になっている。時間が経過すれば非含浸膜の結果とほぼ平行な直線になる。この曲線の期間は含浸液に開始時から含まれていた酸素によるものであり，膜内の擬定常的な濃度分布形成に要する期間と考えられる。また，平行な直線は非含浸膜と速度定数が等しい

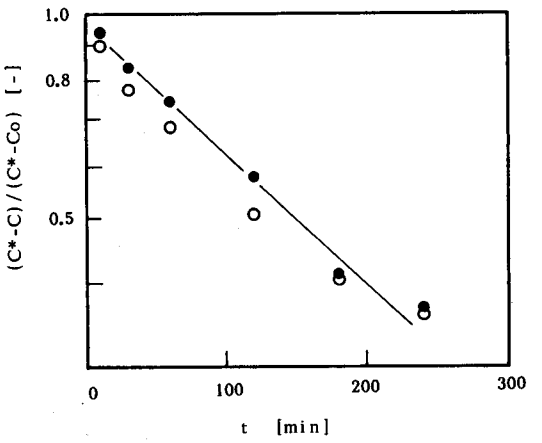

Fig. 5. Absorption of oxygen from air by water through PTFE-FC43, impregnated liquid membrane.
○; PTFE-FC43 membrane,
●; PTFE membrane from pure oxygen shown in Fig. 3.

ことを示している。全体的には (3) 式で近似できる。

直線と見なせる期間では，非含浸膜の場合と移動の全抵抗が等しく，また実験条件が同じであることから両者の液境膜移動抵抗も等しい。したがって，含浸膜内の移動抵抗は非含浸膜内の移動抵抗と同様に小さいものと考えられ，液境膜移動が支配的であると言える。含浸膜内の物質移動係数 k_M は非含浸膜内での気相の場合と比べると，FC43 中の酸素の拡散係数は不明であるが，数 10 分の 1 程度と予想される。しかし，酸素の含浸液に対する溶解度が大きいので E_2 は大きく，膜内の抵抗が小さくなり，物質移動係数の大きな系と匹敵するフラックスが得られたものと考えられる。なお，吸収における全体のドライヴィングフォースは含浸液の種類や存否には無関係であり，また最大吸収速度は膜内の抵抗が無視できる場合の速度，すなわち膜が無い場合の境膜内移動が速度を決める。したがって，この膜および PTFE 膜はともに最大速度に近い値であると考えられる。

膜が無い場合の吸収

図 6 に膜の無い場合および気泡吹き込みによる吸収結果を示す。膜の無い場合は実験装置を逆さにし，その液面に膜のある場合と同じ条件で通気し，吸収させた結果である。また，気泡吹き込みによる吸収速度は気泡の比表面積，ホールドアップや撹はん速度などによって決まり，多くの研究がある。ここでは細かく規定していないので定量的な考察はできないが，おおよその速度を知るために示す。

膜の無い場合の吸収速度は PTFE 膜により速度定数で比べるとおよそ 53% 大きい。この速度の違いは実際にガスと接触できる面積が PTFE 膜では細孔部分に限られ，小さいことに依っている。この事を考慮すれば，先述の PTFE 膜の透過抵抗の小さいことがよく判る。

気泡吹き込みはこれらの膜を介した吸収とは比較にならないほど速い。影響を与える因子は多く複雑であるが，接触面積が圧倒的に大きいのが主な原因である。

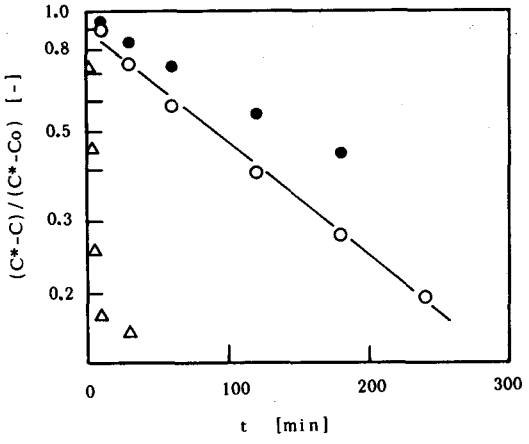

Fig. 6. Absorption of oxygen from open surface without membrane by water.
○: from air without membrane,
●; PTFE membrane from air shown in Fig. 3,
△; air bubbling.

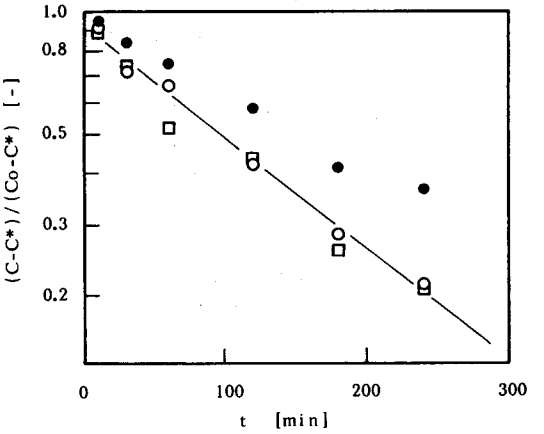

Fig. 7. Desorption of oxygen from water to air and to pure nitrogen through PTFE membrane. And comparison with absorption of oxygen from pure oxygen shown in Fig. 3.
○; air,
□; pure nitrogen,
●; absorption.

PTFE 膜を通した放散速度

PTFE 膜を使用して酸素を含ませた水から空気および窒素気流中への酸素の放散実験を行なった。吸収実験において水中に存在する窒素および実際の利用で共存するであろうガス成分の同時に起こる放散の様子を知るための実験である。なお，放散と吸収の過程は基本的には同じであり，速度式も同様になる。結果を図 7 に示す。空気中への放散実験は吸収実験と同様に直線で表わされる。また，窒素気流中への場合もデータにばらつきが見られるが空気中への場合とほとんど一致している。吸収実験と同様に速度は液境膜支配であり，様々な初濃度，気相分圧に無関係に (3) 式が成立し，総括的な取り扱いが可能であることを示している。しかし，直線の勾配は吸収と比較して放散の方が明らかに大きい。両操作は，膜，拡散物質，撹はん速度など同じ条件であるが，移動方向に対する界面の速度勾配が吸収と放散では逆になる。境膜物質移動係数に及ぼす速度勾配の影響は大きく[5]，その影響を受けている事も考えられるが詳細な実験・検討が必要である。

結　　論

ガスの液体への供給の一方法として，膜を介した水への酸素の吸収を検討し，その速度と特徴などの比較を行った。膜は性質の全く異なる，多孔性膜，気体分離膜，含浸液膜である。いずれの膜も水への酸素供給が可能であり，基本的に撹はん槽への吸収速度式を満足する事がわかった。また，吸収速度から液側基準総括物質移動係数を求め，これら種類の異なる膜の透過速度を比較し，以下の結果を得た。

多孔性膜では吸収が速く，膜が無い場合の速度とそれほど違いが無い。膜内の移動抵抗の見積りなどから移動抵抗の大部分は液側境膜にあると推定される。気体分離膜は吸収速度が遅く，移動抵抗のかなりの部分が膜透過の抵抗である。さらに，含浸液膜は液膜でありながら多孔性膜と

ほとんど同じフラックスを得ることが出来た。溶解度が大きく移動抵抗が小さくなったためであり，液境膜の移動抵抗支配である。以上，それぞれの膜における移動速度の律速段階が明らかになった。これらの事から実際の使用に当たっては，さらに詳細な検討，目的外使用の膜であるため改善が必要であるが，目的に応じた膜の採否，装置・操作設計，考え方に有用な指針を与えることができた。

謝　　辞

宇部興産株式会社より，UPILEX-R 膜を提供いただいた。記して謝意を表します。

文　　献

1) 飯島信司 (1987). 動物細胞培養のための酸素供給法. ケミカル・エンジニヤリング **32**, 805-808.
2) 山崎隆義 (1982). III-7. 陸上輸送 (92-102). 日本水産学会編　水産学シリーズ 39　活魚輸送. 137 p. 恒星社厚生閣, 東京.
3) 日本分析化学会編 (1968). 分析化学便覧改訂二版. 1,571 p. 丸善, 東京.
4) 化学工学協会編 (1968). 化学工学便覧改訂三版. 1,450 p. 丸善, 東京.
5) Byers, C.H. and King, C.J. (1967). Gas-liquid mass transfer with a tangentially moving interface. *AIChE J.* **13**, 628-644.